

СИНТЕЗ И ПЕРЕРАБОТКА ПОЛИМЕРОВ И КОМПОЗИТОВ НА ИХ ОСНОВЕ

УДК 678.743.22:678.027.968

ОСОБЕННОСТИ ВСПЕНИВАНИЯ ЖЕСТКИХ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДНЫХ КОМПОЗИЦИЙ АЗОДИКАРБОНАМИДОМ

А.В. Марков, профессор, *Тахсин А. Саки, аспирант,

А.Ю. Угличева, студент

кафедра Химии и технологии переработки пластмасс и полимерных композитов,

МИТХТ им. М.В. Ломоносова, Москва, 119571 Россия

*кафедра Химии, Басра Университет, Басра, Ирак

e-mail: markovan@bk.ru

И

сследован процесс вспенивания жестких ПВХ-композиций с использованием азодикарбонамида. Установлено влияние на этот процесс термодеструкции поливинилхлорида и проанализировано влияние азодикарбонамида на структурирование ПВХ при различных температурах.

Ключевые слова: поливинилхлорид, жесткие композиции, порофор, азодикарбонамид, вспенивание, термостабильность.

Введение

Широкое использование поливинилхлоридных (ПВХ) материалов обусловлено рядом факторов, в том числе: доступностью исходного сырья, хорошими физико-механическими свойствами, огромными возможностями по его применению в технике, строительстве, сельском хозяйстве и быту [1]. Экструзионные пеноматериалы на основе ПВХ – сравнительно новое направление технологии ПВХ. В зависимости от используемых компонентов в рецептуре, можно получать жесткие [1–3] и эластичные [1, 4] пеноматериалы. Вспенивание ПВХ в процессе экструзии может осуществляться с использованием как химических (порофоров) [5], так и физических порообразователей [6]. Правильный выбор порообразователя очень важен как с технологической точки зрения, так и при формировании комплекса свойств этих материалов. В последнее время наблюдается быстрое развитие производства вспененных древопластов на основе жестких ПВХ-композиций, для вспенивания которых обычно используют порофор – азодикарбонамид [2, 3, 5, 7]. Обладая многочисленными преимуществами по сравнению с деревом и монолитным ПВХ, жесткий вспененный ПВХ находит применение в строительстве. Однако высокая вязкость, интенсивный саморазогрев расплава и невысокая термостабильность жестких ПВХ-композиций [8] затрудняет их вспенивание и может сделать этот сложный технологический процесс нестабильным.

Целью исследования являлось выявление технологических особенностей вспенивания жестких поливинилхлоридных композиций.

Объекты и методы исследования

В работе исследовались вспенивающиеся композиции на основе ПВХ С-6359. Для сравнения параллельно в качестве «инертной» полимерной матрицы использовали порошкообразный полиэтилен ПЭВП LUPOLEN 5261ZQ456. Это позволило выявить основные факторы, влия-

ющие на технологические особенности вспенивания ПВХ-композиций. В качестве порофора использовали азодикарбонамид (АДКА) в количествах от 0.5 до 2.5 мас.ч. на 100 мас.ч. ПВХ. Дополнительно экструзионные ПВХ-композиции содержали от 4 мас.ч. термостабилизатора трехосновного сульфата свинца (ТОСС). Смесь пластицировали и гомогенизировали в пластографе «Брабендер» при 170°C в течение 3 мин.

Термостабильность расплавов ПВХ-композиций оценивали по изменению показателя текучести расплава с грузом 21.6 кг (ПТР) при температурах (T) от 190 до 220°C на приборе для определения индекса расплава термопластов (ИИРТ) в соответствии с ГОСТ 11645-73. За время термостабильности расплава (τ_i) принимали время до снижения ПТР на 15% от исходного значения. Процесс вспенивания при различных температурах исследовали, фиксируя увеличение объемов предварительно изготовленных таблеток из композиций в приборе ИИРТ. Для удобства сопоставления результатов экспериментов, полученных при различных температурах (T) и давлениях (P), кратность вспенивания материала ($K_{всп.}$) рассчитывали с учетом приведения объема выделившихся газов к нормальным условиям (0.1 МПа и 298 К) [9]:

$$K_{всп.} = \frac{V_0 + v_0}{V_0} = 1 + \frac{hT_0M}{HTSP_0}, \quad (1)$$

где V_0 – начальный объем таблетки (m^3), v_0 – абсолютное увеличение объема таблетки за счет выделения газа при разложении порофора, приведенное к нормальным условиям (m^3), H – исходная высота таблетки (м), S – поперечное сечение таблетки (и сечение рабочей цилиндрической камеры прибора ИИРТ) (m^2), h – измеренное приращение высоты таблетки за счет выделения газа при разложении порофора при условиях проведения опыта (м), M – масса таблетки (кг), P_0 – давление (0.1 МПа), T_0 – температура (298 К). Давление в камере равно $P_0 + M/S$. Предельные расчетные значения крат-

ностей вспенивания $K_{пред}$ вспенивающихся композиций рассчитывали с учетом газового числа [9]:

$$K_{пред} \approx 1 + \Gamma \phi \rho, \quad (2)$$

где Γ – газовое число АДКА ($0.2 \text{ м}^3/\text{кг}$), ϕ – массовая доля АДКА в композиции ($\text{кг}/\text{кг}$), ρ – плотность материала ($\text{кг}/\text{м}^3$).

Результаты и их обсуждение

Как указывалось выше, для жестких ПВХ-композиций характерны высокие вязкости и невысокая термостабильность расплавов. Малые времена термостабильности расплава ограничивают технологические параметры процесса вспенивания низкими температурами и малыми временами [8]. В свою очередь, низкие температуры и высокие вязкости расплавов могут замедлять процесс вспенивания (роста пузырьков и разложение порофора) [10]. На рис. 1 представлены кинетические кривые вспенивания композиций с 1.0 мас.ч. АДКА при различных температурах. На этой стадии исследований было выявлено отличие характера кинетических зависимостей изменения кратностей вспенивания ПВХ-композиций от обычно описываемых зависимостей, в том числе, для вспенивающихся ПЭ-композиций. Кривые вспенивания «инертного» ПЭ (тонкие линии на рис. 1) имеют обычный вид: с индукционным периодом, время которого уменьшается при повышении температуры вспенивания, ростом объема вследствие вспенивания, замедление и завершение вспенивания. При одинаковых содержаниях порофора максимальные кратности вспенивания мало зависят от температуры. Вспенивание жестких ПВХ-композиций протекает в две стадии. Это делает необходимым выделение двух индукционных периодов и двух максимальных кратностей вспенивания. По индукционному периоду первая стадия аналогична вспениванию ПЭ-композиций, то есть она определяется кинетикой разложения АДКА. Но уровень кратности вспенивания на этой (первой) стадии $K_{1всп.}$ ниже, чем у ПЭ, из-за высокой вязкости расплава ПВХ-композиций, медленного роста пузырьков. С увеличением температуры вспенивания не только имеет место сокращение времен этого индукционного периода (аналогично наблюдаемому для ПЭ), но и, в отличие от менее вязкого ПЭ, возрастают максимальные $K_{1всп.}$ (вследствие быстрого падения вязкости расплавов). Однако их значения не успевают достичь значений максимальных $K_{всп.}$ ПЭ-композиций.

Начало второй стадии вспенивания происходит до достижения предельных кратностей вспенивания ($K_{пред}$). При этом максимальные $K_{2всп.}$ при высоких температурах не только приближаются к значениям характерным для ПЭ, но

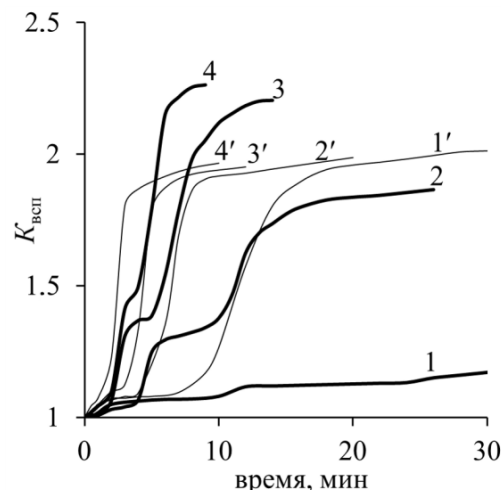


Рис. 1. Кинетика вспенивания полимерных композиций с 1 мас.ч. АДКА.

Обозначения: 1, 2, 3, 4 – ПВХ; 1', 2', 3', 4' – ПЭ.
1, 1' – 190°C; 2, 2' – 200°C; 3, 3' – 210°C; 4, 4' – 220°C.

и могут превысить их при температурах выше 200°C. Это свидетельствует о выделении дополнительного количества газов при разложении АДКА в расплаве ПВХ. Обычно к этому приводит присутствие во вспенивающихся композициях активаторов разложения порофоров (кикеров) [2]. Они не только снижают температуры начала разложения порофоров, но и увеличивают их газовые числа, то есть повышают их коэффициент полезного действия за счет дополнительного разложения. Можно предположить, что ТОСС, присутствующий в ПВХ-композициях, мог бы сыграть такую роль. Однако в нашем случае активатор начинает действовать не сразу (индукционные периоды первой стадии вспенивания у ПВХ и ПЭ одинаковы), а лишь после начала разложения АДКА (табл. 1). То есть предполагаемый активатор постепенно появляется в расплавах ПВХ-композиций после их прогрева при высоких температурах. Это позволяет предположить, что наличие второй стадии вспенивания ПВХ-композиций при повышенных температурах связано с началом интенсивного выделения хлороводорода (HCl) при термодеструкции (дегидрохлорирования) ПВХ: времена его начала по величине совпадают со временами термостабильности ПВХ-композиций (табл. 1), определенными по возрастанию ПТР их расплава. Есть указания [9, 11] на то, что протонсодержащие вещества, к которым относится HCl , являются активаторами разложения АДКА. Похожий эффект наблюдался ранее при исследовании вспенивания с помощью АДКА композиций на основе сополимеров этилена и винилацетата (сэвиленов) с различным соотношением сомономеров [9]: повышенное содержание винилацетата активировало разложение АДКА вследствие выделения в расплавах некоторого количества уксусной кислоты.

Таблица 1. Характеристики процесса вспенивания полимерных композиций с 1 мас.ч. АДКА

Полимер	ПВХ				ПЭНП			
Температура, °С	190	200	210	220	190	200	210	220
Время начала первого вспенивания, мин	10.5	4.0	2.5	2.0	8.5	4.0	3.0	2.0
Время начала второго вспенивания, мин	25.0	10.0	5.5	4.0	нет	нет	нет	нет
Время термостабильности, мин	24.5	9.5	6.0	4.5	более 30			
Макс. кратность первого вспенивания, $K_{1всп.}$	1.2	1.35	1.4	1.5	1,8	2.1	2.1	2.2
Макс. кратность второго вспенивания, $K_{2всп.}$	1.2	1.8	2.2	2.3	нет	нет	нет	нет

Поэтому с ростом температуры величины $K_{2всп.}$ на второй стадии вспенивания ПВХ-композиций растут быстрее, чем у ПЭ-композиций и при высоких температурах (выше 200°C) могут достигать более высоких значений. То есть, в отличие от ПЭ и большинства других полимеров, ПВХ становится «активной» по отношению к АДКА полимерной матрицей.

Однако это характерно только для небольших содержаний АДКА – до 1 мас.ч. При более высоких содержаниях АДКА в случае ПВХ (в отличие от ПЭ-композиций) кратности вспенивания падают (рис. 2). Аналогично ведут себя ПВХ-композиции и при других температурах.

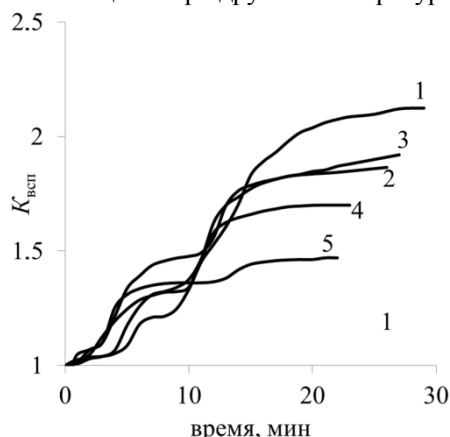


Рис. 2. Кинетика вспенивания ПВХ-композиций при 200°C.

Обозначения: 1 – 0.5 мас. ч., 2 – 1.0 мас. ч., 3 – 1.5 мас. ч., 4 – 2.0 мас. ч., 5 – 2.5 мас. ч.

Мы видим причину этого в том, что разложение АДКА, протекающее по радикальному механизму, может активировать процесс структурирования ПВХ в исследованных жестких композициях. То есть продукты разложения АДКА способствует сшиванию ПВХ и ускорению роста вязкостей расплавов ПВХ-композиций. Это осложняет анализ результатов исследований процесса вспенивания ПВХ. Обобщенные результаты данных исследований приведены на рис. 3. Массовые части на этом рисунке заменены на объемные части АДКА на 100 мас.ч. полимера. Это позволяет адекватно сравнивать результаты вспенивания полимерных композиций с различной

плотностью полимерной матрицы. Величины максимальных $K_{всп.}$ на рис. 3 отнесены к рассчитанным по формуле 2 значениям $K_{пред.}$. Это позволило оценить эффективность использования порофора при различных условиях проведения вспенивания композиций. Значения $K_{пред.}$ приведены в табл. 2.

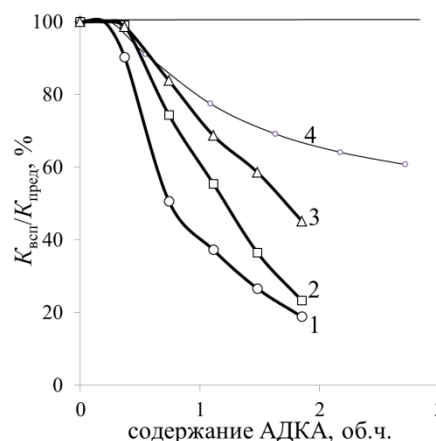


Рис. 3. Влияние содержания АДКА на максимальные кратности вспенивания полимерных композиций.

Обозначения: 1, 4 – 200°C; 2 – 210°C; 3 – 220°C; 1, 2, 3 – ПВХ-композиции; 4 – ПЭ-композиции.

Таблица 2. Расчетные предельные кратности вспенивания ($K_{пред.}$), приведенные к нормальным условиям

Полимер	Содержание АДКА, мас.ч.				
	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5
ПВХ	2.3	3.7	5.0	6.4	7.7
ПЭ	1.9	2.8	3.7	4.7	5.6

До содержания АДКА 0.5 мас.ч. максимальные экспериментальные значения кратностей вспенивания совпадают с предельными расчетными значениями ($K_{всп.}/K_{пред.}$ на рис.3 100%). Даже для «инертного» ПЭ при более высоких содержаниях АДКА, несмотря на рост абсолютных значений максимальных $K_{всп.}$, их отношения к $K_{пред.}$ постепенно снижаются. Это можно связать с некоторыми потерями газа. Однако кривые, описывающие поведение ПВХ-композиций, располагаются значительно ниже полиэтиленовых, что связано с потерей текучести

расплавами ПВХ-композиций в результате структурирования (ускоренного разложением АДКА) до достижения равновесных значений $K_{всп.}$. Хотя при увеличении температуры вспенивания время потери текучести уменьшается, снижение вязкости расплавов обеспечивает ускоренное вспенивание до более высоких максимальных $K_{всп.}$. Это приводит к тому, что оптимальными при малых временах вспенивания ПВХ-композиций являются температуры 210–220°C. Это несколько выше температур, рекомендуемых для переработки жестких ПВХ-композиций.

Однако показано, что саморазогрев расплава в формующем зазоре экструзионных головок может кратковременно повышать температуру расплава жестких ПВХ-композиций до 220°C и выше [8].

Заключение

Таким образом, химический газообразователь азодикарбонамид во вспенивающихся жестких ПВХ-композициях может ускорять структурирование ПВХ, изменяя кинетику их вспенивания.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Уилки Ч., Саммерс Дж., Даниэлс Ч. Поливинилхлорид. Получение, добавки и наполнители, сополимеры, свойства, переработка. / Пер. с англ под ред. Г.Е. Заикова. – СПб.: Профессия, 2007. 728 С.
2. Панов Ю.Т. Научные основы создания пенопластов второго поколения. – Владимир: Изд-во ВГУ, 2003. 176 с.
3. Dey S. K., Jacob C., Xanthos M. Inert-gas extrusion of rigid PVC foam // J. Vinyl & Additiv Technology. 1996. V. 2. № 1. P. 48–52.
4. Matuana L.M., Mengelloglu F. Microcellular foaming of impact-modified rigid PVC/Wood-flour composites // J. Vinyl & Additiv Technology. 2001. V. 7. № 7. P. 67–69.
5. Sahin E., Mahlicli F.Y., Yetgin S., Balkose D. Preparation and characterization of flexible poly(vinyl chloride) foam films. // J. Appl. Polymer Sci. 2012. V. 125. P. 1448–1455.
6. Matuana L.M., Mengelloglu F. Manufacture of rigid PVC/wood-flour composite foams using moisture contained in wood as foaming agent // J. Vinyl & Additiv Technology. 2002. V. 8. № 4. P. 264–270.
7. Jiang H., Kamdem D.P. Development of poly(vinyl chloride)/wood composites: A literature review // J. Vinyl & Additiv Technology. 2004. V. 10. № 2. P. 59–69.
8. Симонов-Емельянов И.Д., Прокопов Н.И., В.П. Володин, П.В. Суриков [и др.] Сило-скоростные и температурно-временные процессы течения расплава жестких ПВХ-композиций в экструзионной головке при высокоскоростном производстве профилей // Пластические массы. 2011. № 12. С. 59–64.
9. Марков А.В. Технология ориентированных многокомпонентных полимерных пленок : дис. ... д-ра техн. наук. – М., 2006. 214 с.
10. Основы технологии переработки пластмасс. Вспенивание. / Под ред. В.Н. Кулезнева и В.К. Гусева. – М.: Химия, 2004. С. 225–242.
11. Берлин А.А., Шутов Ф.А. Химия и технология газонаполненных высокополимеров. – М.: Наука, 1980. 504 с.

FEATURES FOAMING RIGID PVC COMPOSITES BY AZODICARBONAMIDE

A.V. Markov[@], Tahseen A. Saki*, A.Yu. Uglicheva

M.V. Lomonosov Moscow State University of Fine Chemical Technologies, Moscow, 119571 Russia

*The University of Basrah, Iraq

[@] Corresponding author e-mail: markovan@bk.ru

The process of foaming rigid PVC composites using azodicarbonamide as foaming agent was studied. The effect of this process on the thermal degradation of the polymer and the role of azodicarbonamidat various temperatures were analyzed.

Key words: polyvinylchloride, rigid compositions, foaming agent, azodicarbonamide, foaming, thermal stability.